

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-105200

(43)Date of publication of application : 10.04.2002

(51)Int.Cl.

C08G 73/10

H01M 8/02

H01M 8/10

(21)Application number : 2000-301438

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 29.09.2000

(72)Inventor : KUROMATSU HIDETOSHI
MINAMIMURA KIYOYUKI

(54) PROTON CONDUCTIVE MEMBRANE FOR DIRECT TYPE ALCOHOL FUEL CELL AND
DIRECT TYPE ALCOHOL FUEL CELL UTILIZING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a proton conductive membrane for direct type alcohol fuel cell having a high proton conductivity and excellent blocking property to alcohol.

SOLUTION: This proton conductive membrane for direct type alcohol fuel cell mainly comprises a polyimide partly including a proton conductive substituent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-105200
(P2002-105200A)

(43) 公開日 平成14年4月10日 (2002.4.10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 8 G 73/10		C 0 8 G 73/10	4 J 0 4 3
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	P 5 H 0 2 6
8/10		8/10	

審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2000-301438 (P2000-301438)

(22) 出願日 平成12年9月29日 (2000.9.29)

(71) 出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 黒松 秀寿

大阪府摂津市島飼西5-1-1 鐘淵化学工業株式会社大阪研究所内

(72) 発明者 南村 清之

大阪府摂津市島飼西5-1-1 鐘淵化学工業株式会社大阪研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 直接アルコール型燃料電池用プロトン伝導性膜およびそれを使用した直接アルコール型燃料電池。

(57) 【要約】

【課題】 高いプロトン伝導性と、優れたアルコール遮断性を有する直接アルコール型燃料電池用プロトン伝導性膜を提供する。

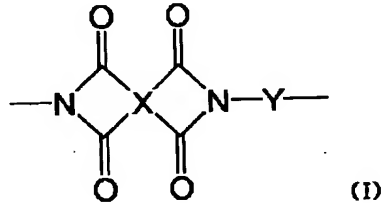
【解決手段】 一部にプロトン伝導性置換基を含有するポリイミドを主たる構成成分とする直接アルコール型燃料電池用プロトン伝導性膜により達成される。

(2)

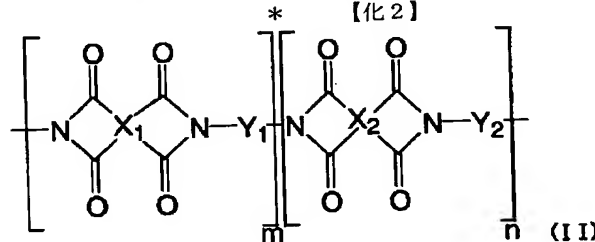
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(I)で表される繰り返し単位を含むポリイミドを主たる構成成分とする直接アルコール型燃料電池用プロトン伝導性膜。

【化1】



(I)



(II)

【式中、X₁とX₂は同一または異なる4価の有機基、Y₁はプロトン伝導性置換基を含有する2価の有機基、Y₂はプロトン伝導性置換基を含有しない2価の有機基を示すものである。mは1以上の整数であり、nは0以上の整数である。】

【請求項4】 ポリイミドのmの繰り返し単位が20～85モル%、nの繰り返し単位が15～80モル%である請求項3記載の直接アルコール型燃料電池用プロトン伝導性膜。

【請求項5】 ポリイミドが、アミノ基を3つ以上含む多官能成分と、テトラカルボン酸二無水物の重縮合により得られる繰り返し構造単位を含むことを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の直接アルコール型燃料電池用プロトン伝導性膜。

【請求項6】 アミノ基を3つ以上含む多官能成分と、テトラカルボン酸二無水物の重縮合により得られる繰り返し構造単位が0.1～20モル%の範囲である請求項5記載の直接アルコール型燃料電池用プロトン伝導性膜。

【請求項7】 前記ポリイミドが、テトラカルボン酸二無水物とプロトン伝導性置換基を含有するジアミン及び/又は、プロトン伝導性置換基を含有しないジアミンの重縮合により得られるポリイミドである請求項3～6のいずれかに記載の直接アルコール型燃料電池用プロトン伝導性膜。

【請求項8】 前記テトラカルボン酸二無水物が、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物である請求項7記載の直接アルコール型燃料電池用プロトン伝導性膜。

【請求項9】 プロトン伝導性置換基を含有するジアミンが、2,2'-ベンジジンスルホン酸、2,4-ジアミノベンゼンスルホン酸、2,5-ジアミノベンゼンスル

*【式中、Xは少なくとも1種の4価の有機基、Yは少なくとも1種の2価の有機基を示し、X、Yの一部はプロトン伝導性置換基を含有するものである。】

【請求項2】 前記プロトン伝導性置換基が、フェノール性水酸基、スルホン酸基、カルボン酸基及びピリン酸基よりなる群から選択される少なくとも1種である請求項1記載の直接アルコール型燃料電池用プロトン伝導性膜。

【請求項3】 前記ポリイミドが下記一般式(II)で表される繰り返し単位を含むポリイミドである請求項1又は2に記載の直接アルコール型燃料電池用プロトン伝導性膜。

【化2】

ホン酸、及び3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル-6,6'-ジスルホン酸よりなる群から選択される少なくとも1種である請求項7記載の直接アルコール型燃料電池用プロトン伝導性膜。

【請求項10】 プロトン伝導性置換基を含有しないジアミンが、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、パラフェニレンジアミン、及び2,2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパンよりなる群から選択される少なくとも1種である請求項7記載の直接アルコール型燃料電池用プロトン伝導性膜。

【請求項11】 アミノ基を3つ以上含む多官能成分が、3,3'-ジアミノベンジジンである請求項5又は6に記載の直接アルコール型燃料電池用プロトン伝導性膜。

【請求項12】 プロトン伝導性膜のイオン交換容量が、0.50 meq/g以上である請求項1～11のいずれかに記載の直接アルコール型燃料電池用プロトン伝導性膜。

【請求項13】 プロトン伝導性膜の室温下でのプロトン伝導度が、 $1.0 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 以上である請求項1～12のいずれかに記載の直接アルコール型燃料電池用プロトン伝導性膜。

【請求項14】 プロトン伝導性膜のメタノール透過係数が、 $1.3 \times 10^{-12} (\text{cm}^3 \cdot \text{cm}) / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 以下である請求項1～13のいずれかに記載の直接アルコール型燃料電池用プロトン伝導性膜。

【請求項15】 請求項1～14のいずれかに記載のプロトン伝導性膜を使用した直接アルコール型燃料電池。

【請求項16】 直接アルコール型燃料電池が、直接メタノール型燃料電池である請求項15記載の直接アルコール型燃料電池。

【請求項 17】直接アルコール型燃料電池が、直接エタノール型燃料電池である請求項 15 記載の直接アルコール型燃料電池。

【請求項 18】直接アルコール型燃料電池の作動温度が 50℃以下である請求項 15 記載の直接アルコール型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プロトン伝導性膜を電解質として用いる固体高分子型燃料電池において、メタノールなどのアルコール類を直接燃料として使用する直接アルコール型燃料電池用プロトン伝導性膜、およびそれを使用した直接アルコール型燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】固体高分子型燃料電池は、プロトン伝導性を有する高分子膜からなる電解質の両側に 2 つの電極を備え、一方の電極に酸素や空気などの酸化ガス（酸化剤）を供給し、他方の電極に水素や炭化水素などの燃料（還元剤）を供給し、電気化学反応を起こさせて電気を発生させる電池である。

【0003】燃料電池には使用する電解質や燃料の種類によりいくつかの種類があり、特にメタノールを直接燃料に使用するものは直接メタノール型燃料電池（以下、DMFC と略す）と言われる。DMFC はメタノールを直接アノード電極に供給するため、多くの燃料電池が水素、あるいは炭化水素を改質した水素を使用しているのと比較して、燃料が取り扱いやすく、装置が簡便となり、家庭用や産業用の比較的小出力規模の電源として期待されている。特に携帯電話やノートパソコンのような民生用携帯機器の将来の電力源として、直接メタノール型燃料電池は有力視されている。

【0004】メタノール-酸素燃料電池の理論出力電圧は、水素を燃料とするものとはほぼ同じ 1.2V (25℃) であり、原理的には水素-酸素燃料電池と同等の特性が期待できる。固体高分子電解質を使用した DMFC については、数多くの研究がなされ、その性能も初期のものと比較してかなりの改善が見られ、水素-酸素燃料電池の性能と比較してその性能は不充分である。これは、メタノールの酸化活性が充分な触媒が見いだせないこと以外に、電解質膜のメタノール透過性が高いことが原因となっている。

【0005】従来、固体高分子電解質としては、Du Pont 社のナフィオン（登録商標）に代表されるパーフルオロスルホン酸膜が主として検討されてきた。これらの膜は、一般的にメタノール遮断性が低く、DMFC 用膜として使用した場合に、メタノールのクロスオーバーが生じ、所望の電池特性を発現しないとされている

(J. T. Wang, J. S. Wainright, R. F. Savinell and M. Litt J. Appl. Electrochem., 26, 751

(1996))。これらの膜を用いた DMFC は、上記問題を解決するため、反応温度を 100℃以上に設定し、メタノールの酸化速度を上げるとともに、メタノールを気相で供給し、膜のアノード側のメタノール濃度を下げる方法などが報告されているが、充分な特性は得られていない。また、その他の高分子電解質膜のメタノール透過性を改善する方法としては、多孔質支持体上でポリスチレンスルホン酸とポリビニルアルコールを含有する高分子化合物を熱架橋した膜を使用する方法（特開平 5-174856 号公報）、電解質膜中にメタノールをトラップする層を設けて外部に排出する方法（特開平 11-3724 号公報、特開平 11-26005 号公報）、アニオン交換膜を使用する方法（特開平 11-135137 号公報、特開平 11-144745 号公報、特開平 11-273695 号公報）などが検討されているが、電池特性、電解質膜の長期的な安定性などの点で、充分な特性を得られていない。

【0006】

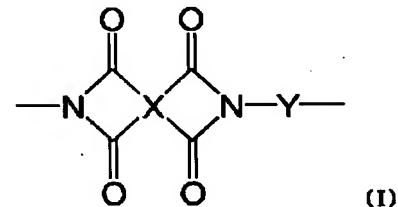
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、直接メタノール型燃料電池を始めとする直接アルコール型燃料電池の電解質膜として使用可能な、メタノールなどのアルコール類の透過性が低く、高いプロトン伝導性を有する直接アルコール型燃料電池用プロトン伝導性膜、およびそれを使用した直接アルコール型燃料電池、直接メタノール型燃料電池を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、下記一般式 (I) で表される繰り返し単位を含むポリイミドを主たる構成成分とする直接アルコール型燃料電池用プロトン伝導性膜である。

【0008】

【化 3】



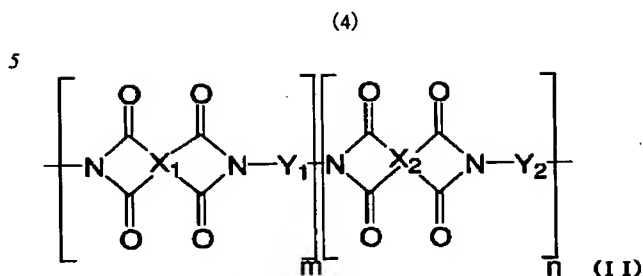
【式中、X は少なくとも 1 種の 4 価の有機基、Y は少なくとも 1 種の 2 価の有機基を示し、X、Y の一部はプロトン伝導性置換基を含有するものである。】

前記プロトン伝導性置換基は、フェノール性水酸基、スルホン酸基、カルボン酸基及びピリン酸基よりなる群から選択される少なくとも 1 種が使用できる。

【0009】また、前記ポリイミドは下記一般式 (II) で表される繰り返し単位を含むポリイミドであるのが好ましい。

【0010】

【化 4】



〔式中、X₁とX₂は同一または異なる4価の有機基、Y₁はプロトン伝導性置換基を含有する2価の有機基、Y₂はプロトン伝導性置換基を含有しない2価の有機基を示すものである。mは1以上の整数であり、nは0以上の整数である。〕

本発明においては、ポリイミドのmの繰り返し単位が20～85モル%、nの繰り返し単位が15～80モル%であるのが好ましく、ポリイミドは、アミノ基を3つ以上含む多官能成分と、テトラカルボン酸二無水物の重縮合により得られる繰り返し構造単位を含むのが好ましい。

【0011】アミノ基を3つ以上含む多官能成分と、テトラカルボン酸二無水物の重縮合により得られる繰り返し構造単位は0.1～20モル%の範囲であるのが好ましく、さらにポリイミドは、テトラカルボン酸二無水物とプロトン伝導性置換基を含有するジアミン、および/または、プロトン伝導性置換基を含有しないジアミンの重縮合により得られるポリイミドであるのが好ましい。

【0012】テトラカルボン酸二無水物は、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物であるのが好ましく、プロトン伝導性置換基を含有するジアミンとしては、2, 2'-ベンジジンスルホン酸、2, 4-ジアミノベンゼンスルホン酸、2, 5-ジアミノベンゼンスルホン酸、及び3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル-6, 6'-ジスルホン酸よりなる群から選択される少なくとも1種であるのが好ましい。一方、プロトン伝導性置換基を含有しないジアミンは、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、パラフェニレンジ*

*アミン及び2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパンよりなる群から選択される少なくとも1種であるのが好ましい。

【0013】本発明の燃料電池は上記したプロトン伝導性膜を使用した直接アルコール型燃料電池であり、作動温度が50℃以下であるのが好ましい。

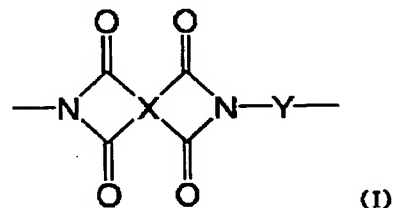
【0014】

【発明の実施の形態】以下に本発明に係る直接アルコール型燃料電池用プロトン伝導性膜およびそれを使用した直接アルコール型燃料電池、直接メタノール型燃料電池について具体的に説明する。

【0015】本発明のプロトン伝導性膜は、下記式(I)又は(II)のいずれかの構成のポリイミドを主たる構成成分とすることが好ましい。

【0016】

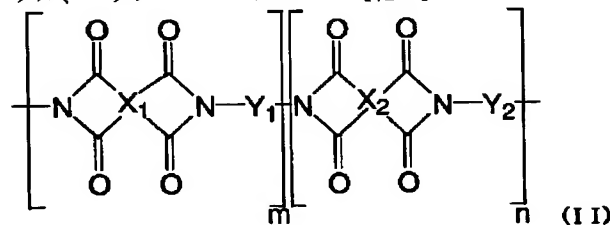
【化5】



〔式中、Xは少なくとも1種の4価の有機基、Yは少なくとも1種の2価の有機基を示し、X、Yの一部はプロトン伝導性置換基を含有するものである。〕で表される繰り返し単位を含むポリイミド。

【0017】

【化6】



〔式中、X₁とX₂は同一または異なる4価の有機基、Y₁はプロトン伝導性置換基を含有する2価の有機基、Y₂はプロトン伝導性置換基を含有しない2価の有機基を示すものである。mは1以上の整数であり、nは0以上の整数である。〕で表される繰り返し単位を含むポリイミド。

【0018】本発明のプロトン伝導性を有する置換基と

は、例えばフェノール性水酸基、スルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基などが挙げられる。特に高いプロトン伝導度を発現させる点から、プロトンが解離しやすいスルホン酸基、リン酸基が好ましい。スルホン酸基等のプロトン伝導性置換基の導入方法としては、芳香族環などを含有するポリイミドを使用する場合には、芳香族系化合物の公知のスルホン化の方法で行える。このような方

法としては、ポリイミドの有機溶媒溶液や懸濁液を調製し、スルホン化剤を添加、混合してスルホン酸基を導入したポリイミドを調製した後、成膜してプロトン伝導性膜を得る方法や、ポリイミド膜を有機溶媒に浸漬させて、スルホン化剤を添加し、プロトン伝導性膜を得る方法などが挙げられる。本発明で使用可能なスルホン化剤としては、硫酸、硫酸と脂肪酸無水物との混合液、クロロスルホン酸、クロロスルホン酸と塩化トリメチルシリルとの混合液、三酸化硫黄、三酸化硫黄とトリエチルホスフェート、さらに 2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルホン酸に代表される芳香族有機スルホン酸などが例示できる。また、使用する有機溶媒としては、塩化メチレンなどのハロゲン化炭化水素類、ヘキサンなどの直鎖式脂肪酸炭化水素類、シクロヘキサンなどの環式脂肪酸炭化水素類などが例示できる。これらの、スルホン化剤および有機溶媒は、必要に応じて複数の組合せから適宜選択しても良い。

【0019】また、プロトン伝導性置換基を含有するモノマー成分を使用して、ポリイミドを合成、成膜して、プロトン伝導性膜を得る方法は、より簡便で好ましい。特に、テトラカルボン酸二無水物とプロトン伝導性置換基を含有するジアミン、および/または、プロトン伝導性置換基を含有しないジアミンの重縮合により得られるポリイミドを使用することは、製造の簡略化やプロトン伝導性置換基が確実かつ均一に分散することにより、特性が発現しやすく、好ましい。

【0020】本発明のプロトン伝導性膜は、アミノ基を 3 つ以上含む多官能成分と、テトラカルボン酸二無水物との重縮合反応により得られる繰り返し構造単位を含むことが好ましい。このような構成成分を含有することにより、プロトン伝導性が著しく向上する。

【0021】本発明に使用するテトラカルボン酸二無水物としては、例えば、パラターフェニル-3, 4, 3', 4'-テトラカルボン酸二無水物、ピロメリ

ット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノントラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5, 6-ピリジンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-スルホニルジフタル酸二無水物、3, 3', 4, 4'-テトラフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、メタターフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、1, 3-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 3, 3'-テトラメチルジシロキサン二無水物、1-(2, 3-ジカルボキシフェニル)-3-(3, 4-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 3, 3'-テトラメチルジシロキサン二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン酸二無水物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラン)ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオンなどが挙げられるが、これに限定されるものではない。特に、本発明においては、直接アルコール型燃料電池用プロトン伝導性膜として使用する際の化学的安定性、特に耐水(酸)性を考慮すると、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物であることが好ましい。

【0022】プロトン伝導性を有する置換基を含有するジアミンとしては、例えば下記化合物などが挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0023】

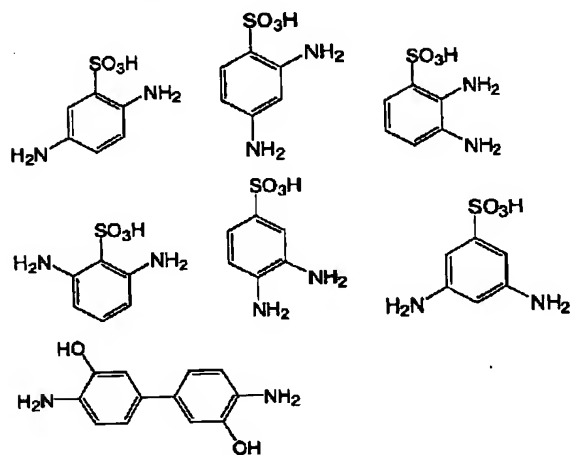
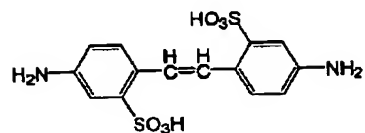
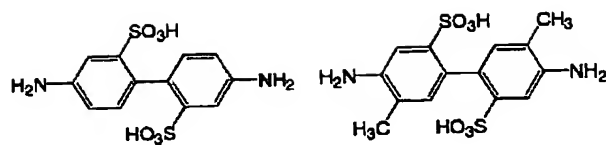
【化7】

(6)

特開 2002-105200

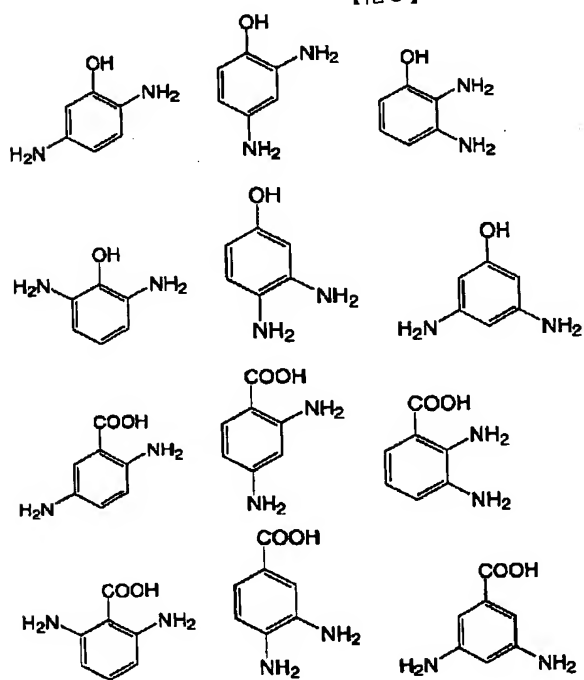
10

9



【0024】

【化8】

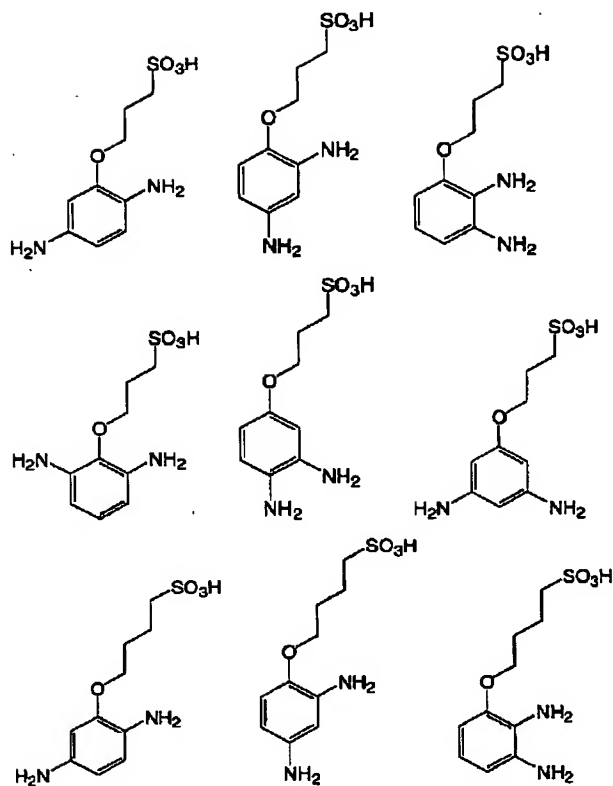


【0025】

【化9】

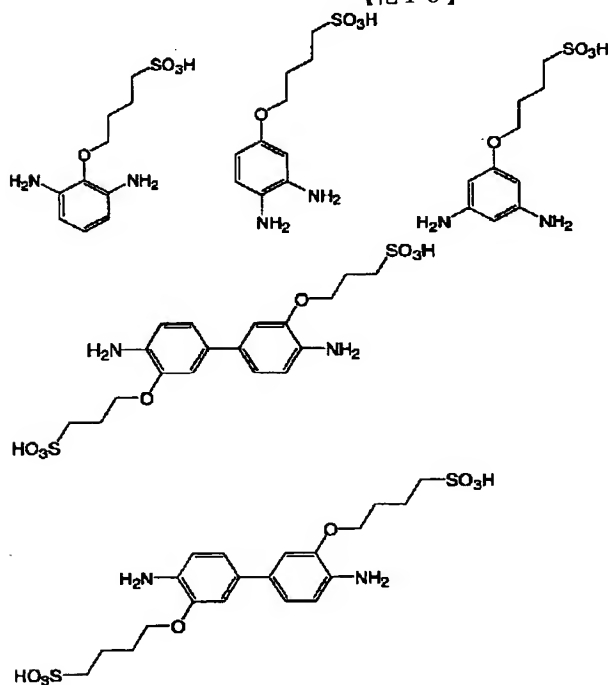
(7)

11



【0026】

【化10】



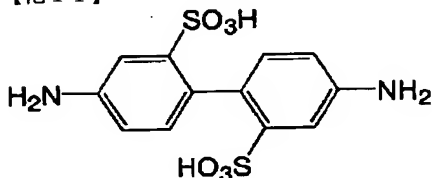
特に本発明においては、化合物の安定性、工業的入手の容易さ、ポリイミドの合成のしやすさ、プロトン伝導度などを考慮すると、下記化学式 (III) ~ (VI) で表される 2, 2'-ベンジジンスルホン酸 (III)、2, 4-ジアミノベンゼンスルホン酸 (IV)、2, 5

ージアミノベンゼンスルホン酸 (V)、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル-6, 6'-ジスルホン酸 (VI) から選択される少なくとも 1 種であることが好ましい。

50 【0027】

13

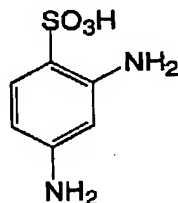
【化11】



(III)

【0028】

【化12】



(IV)

【0029】

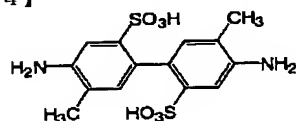
【化13】



(V)

【0030】

【化14】



(VI)

プロトン伝導性置換基を含有しないジアミンとしては、例えば、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、ベンジジン、メタフェニレンジアミン、パラフェニレンジアミン、1, 5-ナフタレンジアミン、2, 6-ナフタレンジアミン、ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕スルホン、ビス〔4-(4-アミノフェノキシフェニル)スルフィド〕、ビス〔4-(4-アミノフェノキシフェニル)ピフェニル〕、1, 4-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)ベンゼン〕、1, 3-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)ベンゼン〕、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル-3-スルホンアミド、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル-4-スルホンアミド、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル-3'-スルホンアミド、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル-4-スルホンアミド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン-3-スルホンアミド、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン-4-スルホンアミド、3, 4'-ジアミノジ

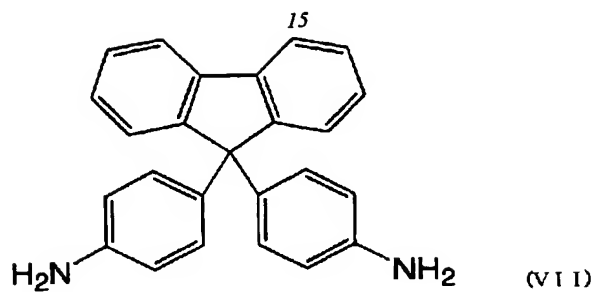
フェニルスルホン-3'-スルホンアミド、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン-4-スルホンアミド、4, 4'-ジアミノジフェニルサルファイド-3-スルホンアミド、3, 4'-ジアミノジフェニルサルファイド-4-スルホンアミド、3, 3'-ジアミノジフェニルサルファイド-4-スルホンアミド、3, 4'-ジアミノジフェニルサルファイド-3'-スルホンアミド、1, 4'-ジアミノベンゼン-2-スルホンアミド、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル-3-カルボンアミド、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル-4-カルボンアミド、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル-3'-カルボンアミド、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル-4-カルボンアミド、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン-3-カルボンアミド、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン-4-カルボンアミド、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン-3'-カルボンアミド、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン-4-カルボンアミド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン-3-カルボンアミド、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン-4-カルボンアミド、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン-4-カルボンアミド、4, 4'-ジアミノジフェニルサルファイド-3-カルボンアミド、3, 4'-ジアミノジフェニルサルファイド-4-カルボンアミド、3, 3'-ジアミノジフェニルサルファイド-4-カルボンアミド、3, 4'-ジアミノジフェニルサルファイド-3'-カルボンアミド、1, 4'-ジアミノベンゼン-2-カルボンアミド、4, 4'-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕スルホン、9, 9-ビス〔4-(4-アミノフェニル)フルオレン〕、2, 2-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、2, 2'-ビス〔トリフルオロメチル〕ベンジジンなどが挙げられるが、これに限定されるものではない。これらは物理的性質や化学的性質などプロトン伝導性膜の所望の特性を損なわない範囲で、2種以上を組み合わせ使用しても良い。

【0031】特に本発明に使用するプロトン伝導性置換基を含有しないジアミンとしては、ポリイミドの合成のし易さ、成膜のし易さやプロトン伝導度などを考慮すると、下記化学式(VII)～(X)で表される9, 9-ビス〔4-(4-アミノフェニル)フルオレン(VII)〕、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル(VIII)〕、パラフェニレンジアミン(IX)〕、2, 2'-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン(X)から選択される少なくとも1種であることが好ましい。

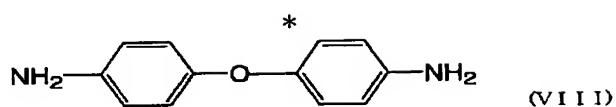
【0032】

【化15】

50

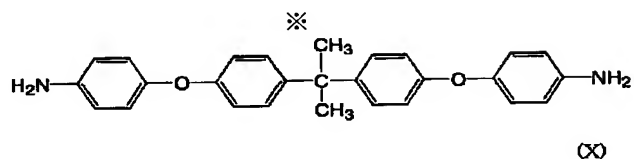
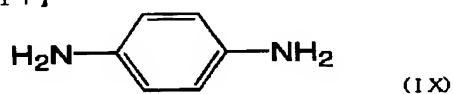


*【0033】
【化16】



【0034】
【化17】

※【0035】
【化18】



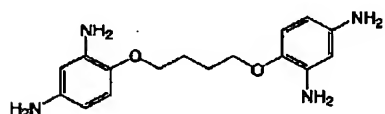
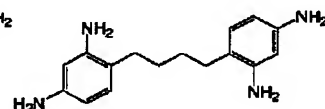
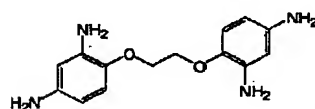
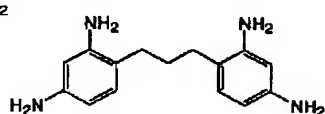
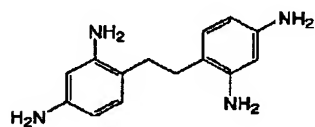
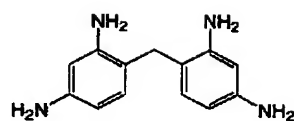
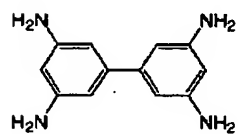
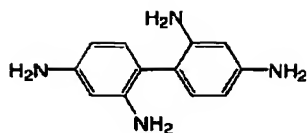
アミノ基を3つ以上含む多官能成分としては、例えば、
3, 3' ジアミノベンジジン、3, 3', 4, 4' -テ
トラアミノジフェニルメタン、1, 2, 4, 5-テトラ
アミノベンゼン、3, 3', 4, 4' -テトラアミノジ
フェニルイソプロピリデン、3, 3', 4, 4' -テト

ラアミノジフェニルヘキサフルオロイソプロピリデン、
の他、下記化合物などが挙げられるが、これに限定され
るものではない。

【0036】
【化19】

17

18



【0037】

【化20】

(11)

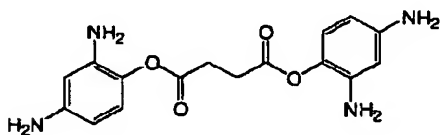
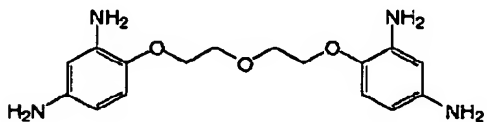
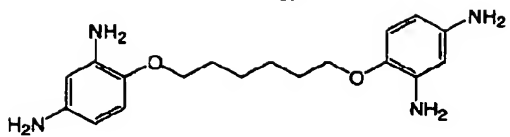
特開 2002-105200

20

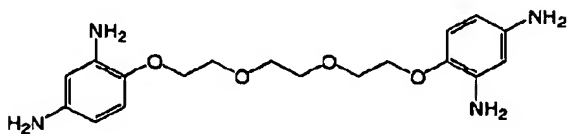
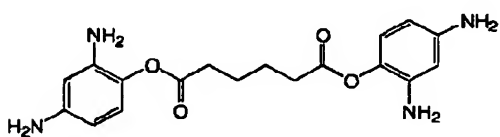
【0038】

【化21】

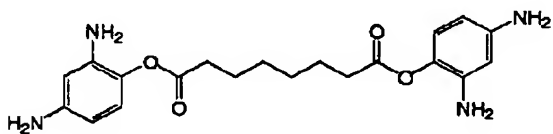
19

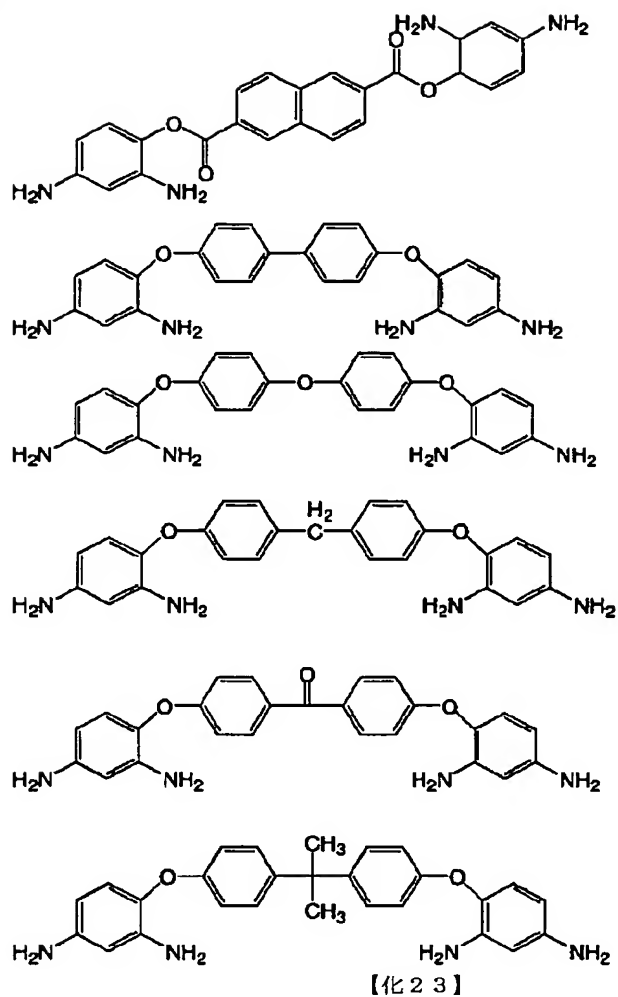


10



20

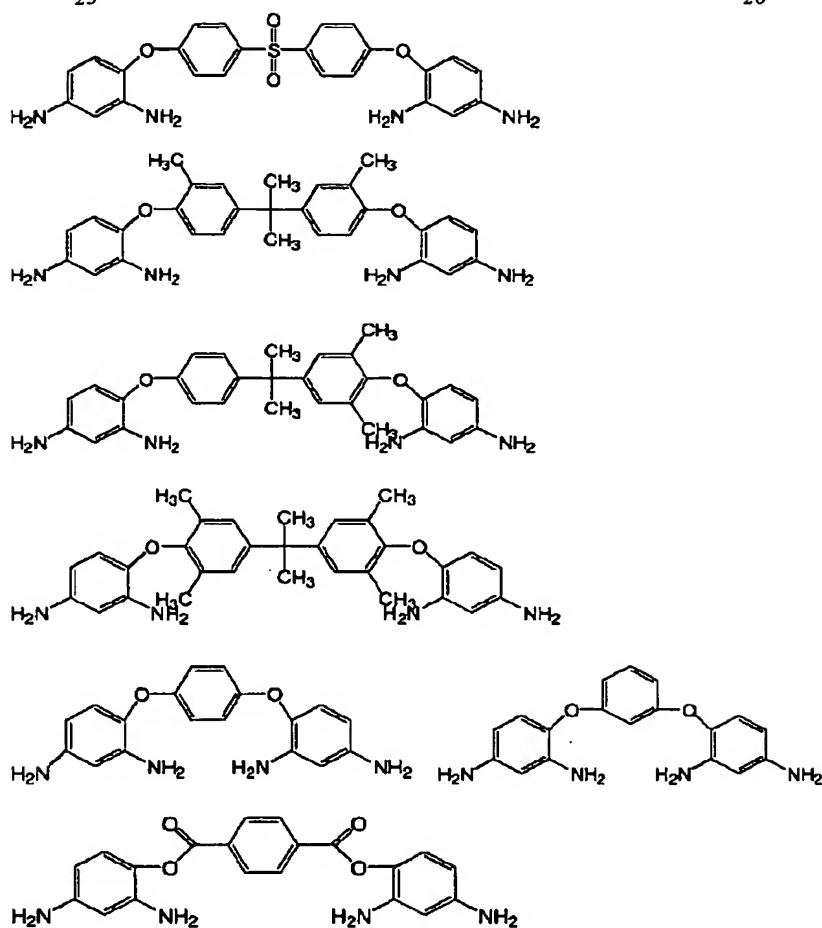




【0040】

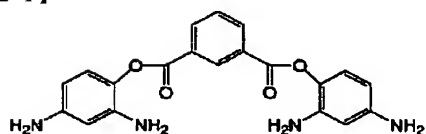
【化23】

25



【0041】

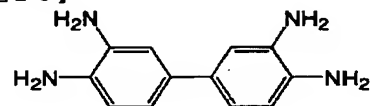
【化24】



特に本発明においては、化合物の安定性、工業的入手の容易さ、ポリイミド樹脂組成物の合成のしやすさ、膜加工のし易さ、膜の物性などを考慮すると、下記化学式(XI)で表される3,3'-ジアミノベンジジンであることが好ましい。

【0042】

【化25】

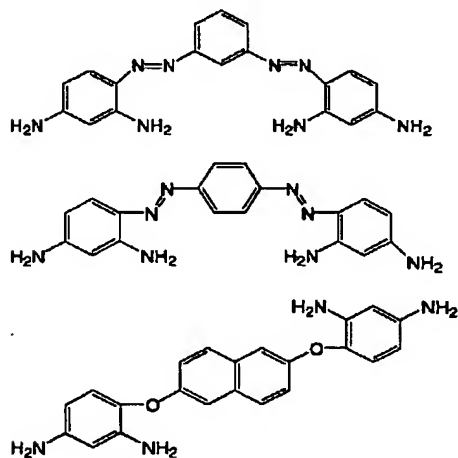


(XI)

40 ここで下記一般式(II)

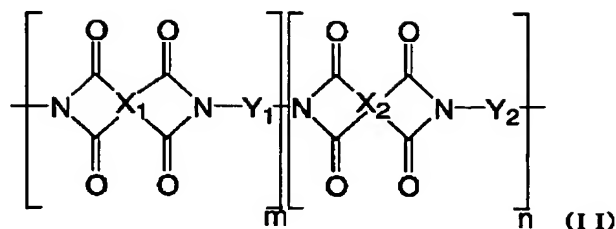
【0043】

【化26】



27

28



〔式中、 X_1 と X_2 は同一または異なる4価の有機基、 Y_1 はプロトン伝導性置換基を含有する2価の有機基、 Y_2 はプロトン伝導性置換基を含有しない2価の有機基を示すものである。 m は1以上の整数であり、 n は0以上の整数である。〕で表される繰り返し単位を含むポリイミドにおいて、 m の繰り返し単位が20～85モル%、 n の繰り返し単位が15～80モル%の構成成分比であることが好ましい。 m の繰り返し単位がこの範囲よりも小さい場合は、使用するモノマー成分にもよるが、得られたプロトン伝導性膜のイオン交換容量が低く、十分なプロトン伝導を発現しない。また、この範囲よりも大きい場合は、得られたポリイミド樹脂組成物の加工性が低下したり、水溶性になる恐れが生じ、用途によっては使用できなくなる。実際には、これらの構成成分比は、使用するモノマー成分（テトラカルボン酸二無水物、プロトン伝導性置換基を含有するジアミン、プロトン伝導性置換基を含有しないジアミン）、必要なプロトン伝導度、得られたポリイミドの加工性（成膜性）、取得した膜の機械的強度、アルコール遮断性などを考慮して、適宜設定すれば良いが、より好ましくは m の繰り返し単位が30～70モル%、 n の繰り返し単位が30～70モル%である。

【0044】また、アミノ基を3つ以上含む多官能成分と、テトラカルボン酸二無水物の重縮合により得られる繰り返し構造単位、が0.1～20モル%の範囲であることが好ましい。この範囲より小さい場合は、組成物中の多官能成分による分岐構造や架橋構造が相対的に少なくなり、その効果が充分ではない。また、この範囲よりも大きい場合は、プロトン伝導性膜の加工性が低下して膜の取得が困難となったり、得られた膜の弾性率や強度などの物理的な特性が低下する場合がある。

【0045】本発明のプロトン伝導性膜のイオン交換容量は、0.50 meq/g以上であることが好ましい。イオン交換容量がこの範囲より低い場合、プロトン伝導性膜として、十分なプロトン伝導度を発現しない可能性がある。

【0046】本発明のプロトン伝導性膜の室温下でのプロトン伝導度は、 $1.0 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 以上であることが好ましい。プロトン伝導度がこの範囲よりも低い場合、これを使用した直接アルコール型燃料電池は十分な発電特性を示さない可能性がある。

【0047】本発明のプロトン伝導性膜の室温下でのメタノール透過係数は、 $1.3 \times 10^{-12} (\text{cm}^3 \cdot \text{cm})$

/($\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$)以下であることが好ましい。メタノール透過係数がこの範囲よりも大きい場合は、ナフイオンなどのパーフルオロスルホン酸膜と同等のメタノール遮断性となり、メタノールのクロスオーバーによる電池特性の低下が生じる恐れがある。

【0048】本発明のプロトン伝導性膜の構成成分であるポリイミドの合成は、公知のいずれかの方法によって合成すれば良い。すなわち、

1) 有機溶媒中でポリアミド酸を合成し、溶剤を減圧などの手法により除去するか、得られたポリアミド酸溶液を貧溶媒などに排出する方法によりポリアミド酸を単離した後、これを加熱してイミド化を行い、ポリイミド樹脂組成物を得る方法。

2) 1)と同様にしてポリアミド酸を得、さらに無水酢酸に代表される脱水剤を加え、また必要に応じて触媒を加えて化学的にイミド化を行った後、公知の方法によりポリイミドを単離し、必要に応じて洗浄、乾燥を行う方法。

3) 1)と同様にしてポリアミド酸溶液を得た後、減圧もしくは加熱により溶媒を除去すると同時に熱的にイミド化を行う方法。

4) 有機溶媒中に原料を投入後、加熱を行い、ポリアミド酸の合成とイミド化反応を同時に行い、必要に応じて触媒や共沸剤、脱水剤などを共存させる方法。などが例示できる。

【0049】ここでポリイミドの重合に使用される溶媒としては、例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシドなどのスルホキシド系溶媒、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミドなどのホルムアミド系溶媒、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミドなどのアセトアミド系溶媒、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドンなどのピロリドン系溶媒、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、m-クレゾール酸、キシレノール、p-クロロフェノールなどのハロゲン化フェノール、カテコールなどのフェノール系溶媒、あるいはヘキサメチルホスホルアミド、γ-ブチロラクトンなどを挙げることができる。また、これらの有機溶媒は単独でも、または2種以上混合して使用しても良い。また、さらにキシレン、トルエンのような芳香族炭化水素の一部も使用可能である。

【0050】また、スルホン酸基などのプロトン伝導性置換基を含有するジアミンをモノマーとして使用する場

合は、例えばトリエチルアミンなどの脂肪族第3級アミン類、ジメチルアニリンなどの芳香族第3級アミン類、ピリジン、ピコリン、イソキノリンなどの複素環式第3級アミン類などを上記有機溶媒に添加し、プロトン伝導性置換基のアンモニウム塩を形成させた後、重合する方法や、スルホン酸基の水素原子を予めナトリウムなどのアルカリ金属などで置換してスルホン酸アルカリ金属塩を調製した後、重合する方法などが例示できる。これらの方法でポリイミドを重合した場合は、ポリイミドの回収時や、成膜後に、所定濃度の硫酸や塩酸などに浸漬させ、もとのスルホン酸基などのプロトン伝導性置換基の状態に変換させることが必要である。

【0051】さらに具体的に本発明のポリイミド樹脂組成物の合成例を以下に示す。

合成例

- ①容器に、有機溶媒とプロトン伝導性置換基を含有するジアミンの少なくとも1種を所定量とる。
- ②プロトン伝導性置換基を含有するジアミンの当量以上の脂肪族第3級アミンを加え、好ましくは15分以上室温で攪拌する。
- ③テトラカルボン酸二無水物、プロトン伝導性置換基を含有しないジアミンをそれぞれ所定量加える。
- ④トルエンなどを所定量加え、反応液を120℃以上に昇温する。
- ⑤生成する水をトルエンなどと共沸させながら除去し、好ましくは2時間以上攪拌する。
- ⑥トルエンなどを環流除去した後、反応液を室温まで冷却する。
- ⑦反応液を塩酸などの強酸とメタノールなどの貧溶媒の混合液に滴下し、沈殿物させる。
- ⑧沈殿物をメタノールなどの貧溶媒で洗浄する。
- ⑨120℃で減圧乾燥し、ポリイミドを得る。

【0052】上記方法などで得られたポリイミドは、公知のいずれかの方法によって膜形状に加工して得られる。すなわち、

イ) 前記の方法で合成したポリイミドを、所定の濃度に有機溶媒に溶解させ、ガラスなどの支持体上に流延または塗布して膜状とし、所定の条件下で溶媒を除去し、プロトン伝導性膜を取得する方法。

ロ) 前記の方法で合成したポリイミドの重合溶液を、ガラスなどの支持体上に流延または塗布して膜状とし、所定の条件下で溶媒を除去し、プロトン伝導性膜を取得する方法。

ハ) 前記の方法で合成したポリイミドの前駆体であるポリアミド酸を、所定の濃度に有機溶媒に溶解させ、ガラスなどの支持体上に流延または塗布して膜状とし、所定の条件下でイミド化と溶媒除去を行い、プロトン伝導性膜を取得する方法。

ニ) 前記の方法で合成したポリイミドの前駆体であるポリアミド酸重合溶液を、ガラスなどの支持体上に流延ま

たは塗布して膜状とし、所定の条件下でイミド化と溶媒除去を行い、プロトン伝導性膜を取得する方法。などが挙げられる。

【0053】上記方法で取得したプロトン伝導性膜は、前述した方法などでプロトン伝導性置換基の状態に変換させることにより、プロトン伝導性膜としての性能を発現する。

- 【0054】上記方法で使用する有機溶媒は、該ポリイミド樹脂組成物の重合時に使用するものと類似のものが使用可能であり、例えば、ジメチルスルホキシド、ジェチルスルホキシドなどのスルホキシド系溶媒、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジエチルホルムアミドなどのホルムアミド系溶媒、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジエチルアセトアミドなどのアセトアミド系溶媒、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドンなどのピロリドン系溶媒、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、m-クレゾール酸、キシレノール、p-クロロフェノールなどのハロゲン化フェノール、カテコールなどのフェノール系溶媒、あるいはヘキサメチルホスホルアミド、γ-ブチロラクトンなどを挙げることができる。また、これらの有機溶媒は単独でも、または2種以上混合して使用しても良い。さらにキシレン、トルエンのような芳香族炭化水素の一部も使用可能である。上記以外にも、該ポリイミドや該ポリアミド酸の構造を分解することなく、均一に溶解させるものであれば使用可能である。

- 【0055】上記方法で、イミド化や溶媒除去法は任意のものを組み合わせて実施することが可能である。イミド化の方法としては、熱的处理による方法や、無水酢酸などの脱水剤を使用する化学的处理による方法のいずれも使用可能である。また、溶媒除去は、常圧下あるいは減圧下において、十分に溶媒が除去できる条件であればよいが、プロトン伝導性置換基が脱離や変性しない条件を選択する必要がある。

- 【0056】本発明のプロトン伝導性膜の膜厚については、適宜選択可能であるが、直接アルコール型燃料電池用プロトン伝導性膜として使用する場合には、10~500μmが好ましく、10μm~100μmがより好ましい。膜厚が500μmを越えると、膜の抵抗性が増大し、また、10μm未満では、膜の機械強度やメタノールなどのアルコール類の遮断性が不充分となる場合がある。

- 【0057】次に、本発明のプロトン伝導性膜を使用した直接アルコール型燃料電池について、一例として、図面を引用して説明する。

- 【0058】図1は、本発明のプロトン伝導性膜を使用した直接アルコール型燃料電池の要部断面図である。これは、本発明のプロトン伝導性膜(1)と、(1)の膜に接触する触媒担持ガス拡散電極(2)、セパレーター(4)に形成された燃料ガスまたは液体、並びに、酸化

剤を送り込む流路(3)、の構成よりなるものである。

【0059】プロトン伝導性膜(1)に、触媒担持ガス拡散電極(2)を接合する方法は、例えば、パーフルオロカーボンスルホン酸膜からなるプロトン伝導性膜で行われる公知の方法が適用可能である。

【0060】具体的には、市販のガス拡散電極(米国E-T-EK社製、など)を用いる方法が例示できるが、これに限定されるものではない。

【0061】実際の方法としては、本発明のプロトン伝導性膜(1)の両面に、パーフルオロスルホン酸高分子のアルコール溶液、本発明のポリイミドの有機溶媒溶液などをバインダーとして、触媒担持ガス拡散電極(2)の触媒層側の面を合わせ、ホットプレス機やロールプレス機などのプレス機を使用して、一般的には120~250℃程度のプレス温度で接合できる。また、別途下記に示すような材料を使用して触媒担持ガス拡散電極

(2)を調製し、プロトン伝導性膜(1)に接合させて使用しても構わない。

【0062】ここで、触媒担持ガス拡散電極(2)を調製するのに使用する材料としては、触媒として、燃料の酸化反応および酸素の還元反応を促進する、白金、ルテニウムなどの金属あるいはそれらの合金、導電材として、微粒子の炭素材料などの導電性物質など、結着剤として、撥水性を有する含フッ素樹脂など、必要に応じて、上記材料の支持体として、カーボクロスやカーボンペーパーなど、更に、含浸・被覆材として、パーフルオロスルホン酸系高分子が例示できるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0063】上記のような方法で得られたプロトン伝導性膜(1)と、触媒担持ガス拡散電極(2)の接合体を、燃料ガスまたは液体、並びに、酸化剤を送り込む流路(3)が形成された一対のグラファイト製などのガスセパレーター(4)などの間に挿入することにより、請求項10記載の本発明の直接アルコール型燃料電池が得られる。また燃料としてメタノールを使用した場合は、請求項11記載の直接メタノール型燃料電池が得られる。これに燃料として、メタノールなどのアルコール類の液体あるいは気化させた気体を、酸化剤として、酸素を含むガス(酸素あるいは空気)を、それぞれ別個の流路(3)より、触媒担持ガス拡散電極(2)に供給することにより、燃料電池は作動する。

【0064】本発明の直接アルコール型燃料電池を単独で、あるいは複数積層して、スタックを形成し、使用することや、それらを組み込んだ燃料電池システムとすることもできる。

【0065】本発明の直接アルコール型燃料電池の燃料は、メタノールやエタノールなどのアルコール類が使用される。燃料電池に直接使用する燃料としては、前記アルコール類の他にも、ホルマリン、ヒドラジン、ジメチルエーテルなどが検討されているが、燃料の安全性、工

業的入手の容易さ、燃料としての性能などを考慮すると、アルコール類が好ましく、特にメタノール及びエタノールを使用することが好ましい。

【0066】アルコール類の供給方法は、直接あるいは所定濃度の水溶液とした後、液体のまま供給する方法や、気化させてガス状態で供給する方法などが例示でき、いずれの方法の使用可能である。

【0067】本発明の直接アルコール型燃料電池の作動温度は、室温から100℃以上の温度まで任意の温度が設定可能である。一般的に、燃料電池は作動温度を高くするに従って、電池特性は向上する傾向を示す。しかしながら、例えば100℃以上の温度で作動させようとすると、プロトン伝導性膜の乾燥を抑制するため、セルの加圧が必要などが生じるなど、新たな制御や周辺機器の設置の必要が生じる。また、使用するプロトン伝導性膜やセルの構成部材にも高い耐久性が要求される。一方、作動温度を室温のように低温に設定するに従って、前記の高温の場合と逆の傾向を示す。特に、ノート型パソコンや携帯電話などの民生用携帯機器への適用を想定した場合、高い電池特性よりも、燃料電池本体や周辺機器の小型・簡略化の要求が高いため、室温のような低温で作動させることも好ましい形態の1種であることから、直接メタノール型燃料電池の作動温度は50℃以下であることが好ましい。

【0068】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更実施可能である。実施例中、BD SAは2, 2'-ベンジジンスルホン酸、NTDAは1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、FDAは9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、NMPはN-メチル-2-ピロリドンを表す。

【0069】尚、実施例に先立ち測定法などについて説明する。

【0070】(イオン交換容量の測定方法)試験体を塩化ナトリウム飽和水溶液に浸漬し、ウォーターバス中で60℃、3時間反応させる。室温まで冷却した後、サンプルをイオン交換水で十分に洗浄し、フェノールフタレイン溶液を指示薬として、0.01Nの水酸化ナトリウム水溶液で滴定し、イオン交換容量を算出した。

【0071】(プロトン伝導度)イオン交換水中に保管した試験体(10mm×40mm)を取り出し、試験体表面の水をろ紙で拭き取る。電極間距離30mmで白金電極間に試験体を装着し、2極非密閉系のテフロン(登録商標)製のセルに設置した後、室温下で電圧0.2Vの条件で、交流インピーダンス法(周波数:42Hz~5MHz)により、試験体の膜抵抗を測定し、プロトン伝導度を算出した。

【0072】(メタノール透過係数)図2メタノール透

過量測定装置のフロー図を示す。プロトン伝導性膜(11)を挟時して、上部(12)と下部(13)の2室に分かれた測定セルに、窒素ポンペ(6)よりウォーターパス(10)で約60℃に加熱されたメタノール溶液(9)に窒素ガスを供給してバブリングさせて得られたメタノール-窒素ガスをセル上部(12)に流通させる。ヘリウムポンペ(7)より供給されたヘリウムガスでパージされたセル下部(13)に、プロトン伝導性膜(11)中を透過してきたメタノールをガスクロマトグラフ(14)により分析した。このとき、測定セルの温度は25℃に維持した。これにより得られたメタノール透過量から、プロトン伝導性膜(11)のメタノール透過係数を算出した。

【0073】(実施例1)以下の方法に従って、本発明のプロトン伝導性膜を取得した。

【0074】0.5LのセパラブルフラスコにBD SAを4.30g(0.0125mol)、フェノールを105g、p-クロロフェノールを70g、トリエチルアミンを15.18g(0.15mol)とり、窒素気流下で室温で0.5時間攪拌した。次に、NTDAを6.70g(0.025mol)、FDAを4.36g(0.0125mol)一気に加え、トルエンを50g*

*加えた。窒素気流下で150℃で5時間攪拌した。このとき、生成する水はトルエンで共沸させながら除去した。このとき、生成水を0.9mL回収、除去した。次いでトルエンを環流除去し、セパラブルフラスコを氷冷し、反応液を室温まで冷却した。塩酸を26.1gとメタノールを1Lの混合溶液を激しく攪拌しながら、上記反応液を徐々に滴下した。このとき、線状の茶色沈殿物が生成した。得られた沈殿物をメタノール0.5Lで2回洗浄したのち、減圧下で120℃、3時間乾燥し、ポリイミドを得た。

【0075】得られたポリイミドの20wt%NMP溶液を調製し、フロートガラス上に300μmの厚みで塗布し、減圧下で、50℃、100℃、150℃、200℃の温度でそれぞれ0.5時間溶媒を除去し、約40μmのプロトン伝導性膜を得た。このプロトン伝導性膜のイオン交換容量とプロトン伝導度を表1に示した。また、メタノール透過係数を表2に示した。

【0076】(比較例1)ナフィオン112(Du Pont社、登録商標)のメタノール透過係数を測定した。結果を表2に示した。

【0077】

【表1】

	イオン交換容量 (meq/g)	プロトン伝導度 (S/cm)
実施例1	1.21	1.4×10^{-2}

【0078】

【表2】

	メタノール透過係数/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm}$) / ($\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$)
実施例1	1.0×10^{-12}
比較例1	1.5×10^{-12}

表1より、本発明のプロトン伝導性膜は、高いプロトン伝導性を有することが明らかとなった。

【0079】表2の実施例1と比較例1の比較から、本発明のプロトン伝導性膜は、優れたメタノール遮断性を有することが明らかとなった。

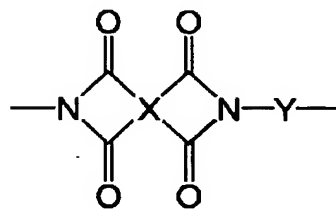
【0080】以上の結果より、本発明のプロトン伝導性膜は、直接アルコール型燃料電池用膜として十分な性能を発現しうる高いプロトン伝導性と、優れたメタノール遮断性から、本発明の有効性が示された。

【0081】

【発明の効果】本発明によれば、下記一般式(I)

【0082】

【化27】



(I)

【式中、Xは少なくとも1種の4価の有機基、Yは少なくとも1種の2価の有機基を示し、X、Yの一部はプロトン伝導性置換基を含有するものである。】で表される繰り返し単位を含むポリイミドを主たる構成成分とする直接アルコール型燃料電池用プロトン伝導性膜により、高いプロトン伝導性と優れたアルコール遮断性を有する直接アルコール型燃料電池用プロトン伝導性膜を提供することができる。また、それを使用した直接アルコール型燃料電池は、特に、直接メタノール型燃料電池として有用である。

50 【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の直接アルコール型燃料電池の要部断面図

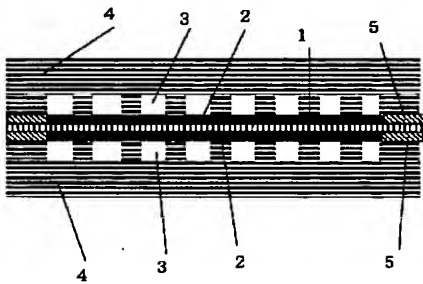
【図 2】メタノール透過量測定装置のフロー図

【符号の説明】

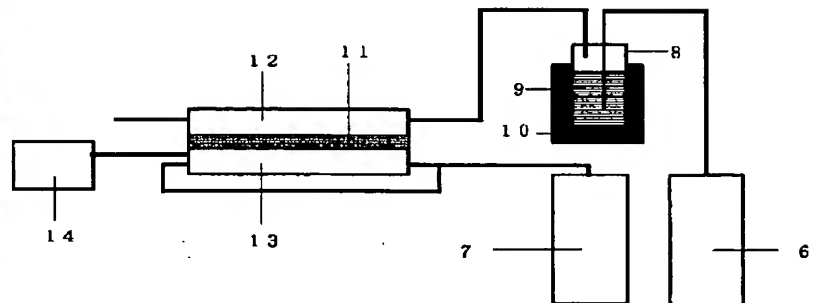
1：プロトン伝導性膜
2：触媒担持ガス拡散電極
3：流路
4：セパレーター
5：ガスケット

6：窒素ポンプ
7：ヘリウムポンプ
8：バブラー
9：メタノール溶液
10：ウォータートラップ
11：プロトン伝導性膜
12：セル上部
13：セル下部
14：ガスクロマトグラフ

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4J043 PA04 PC066 PC186 PC206
QB15 QB26 QB31 RA34 SA06
SA07 SA08 SA62 SA71 SA82
SA87 SB02 TA14 TA22 TB01
UA121 UA131 UA151 UA262
UB011 UB021 UB121 ZA41
ZA44 ZB47
5H026 AA06 AA08 CC03 CX05 EE18
HH00 HH05 HH06 HH08